

JP1995316335A

1995-12-5

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平7-316335

(43)【公開日】

平成7年(1995)12月5日

Public Availability

(43)【公開日】

平成7年(1995)12月5日

Technical

(54)【発明の名称】

発泡性熱可塑性樹脂粒子の製造方法

(51)【国際特許分類第6版】

C08J 9/18 CET

// B29B 9/06 9350-4F

13/04 9350-4F

B29K 23:00

【請求項の数】

7

【出願形態】

OL

【全頁数】

13

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-116548

(22)【出願日】

平成6年(1994)5月30日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7- 316335

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) December 5*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) December 5*

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF FOAMABLE
THERMOPLASTIC RESIN PARTICLE CHILD

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08J9/18CET

//B29B9/069350-4F

13/049350-4F

B29K23:00

[Number of Claims]

7

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

13

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6- 116548

(22) [Application Date]

1994 (1994) May 30 days

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000002886

【氏名又は名称】

大日本インキ化学工業株式会社

【住所又は居所】

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000002886

[Name]

DAINIPPON INK & AMP; CHEMICALS INC. (DB
69-057-4512) KK

[Address]

Tokyo Itabashi-ku Sakashita 3-35-58

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

竹中 秀徳

【住所又は居所】

千葉県千葉市花見川区朝日ヶ丘町3273にれの木台2-21-101

(72)【発明者】

【氏名】

森本 文彦

【住所又は居所】

千葉県若葉区桜木町445-1

(72) [Inventor]

[Name]

Takenaka Hidenori

[Address]

Chiba Prefecture Chiba City Hanamigawa-ku Asahigaoka-cho
3273Nirenokidai 2- 21- 101

(72) [Inventor]

[Name]

Morimoto Fumihiko

[Address]

Chiba Prefecture Wakaba-ku Sakuragi-cho 445- 1

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

高橋 勝利

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Takahashi, Katsutoshi

Abstract

(57)【要約】

【構成】

押出機(2,3)内で、ポリスチレンに代表される熱可塑性樹脂と、発泡剤と、メタノールに代表される水酸基若しくはカルボニル基を含有する化合物とを熔融混練した後、ダイヘッド 7 より加熱加圧液で充填されたカッターボックス 9 内に押し出し、即時切断して粒子状とした後に、圧力容器(16,17)に移され冷却される。

(57) [Abstract]

[Constitution]

Inside extruder (2 and 3), melt mixing after doing compound which contains thermoplastic resin and is represented in blowing agent and methanol hydroxy group or carbonyl group which are represented in polystyrene, from die head 7 extrusion, immediately cutting off inside cutter box 9 which is filled with the heating and pressurizing liquid after making particle, it is moved by pressure vessel (16 and 17) and is cooled.

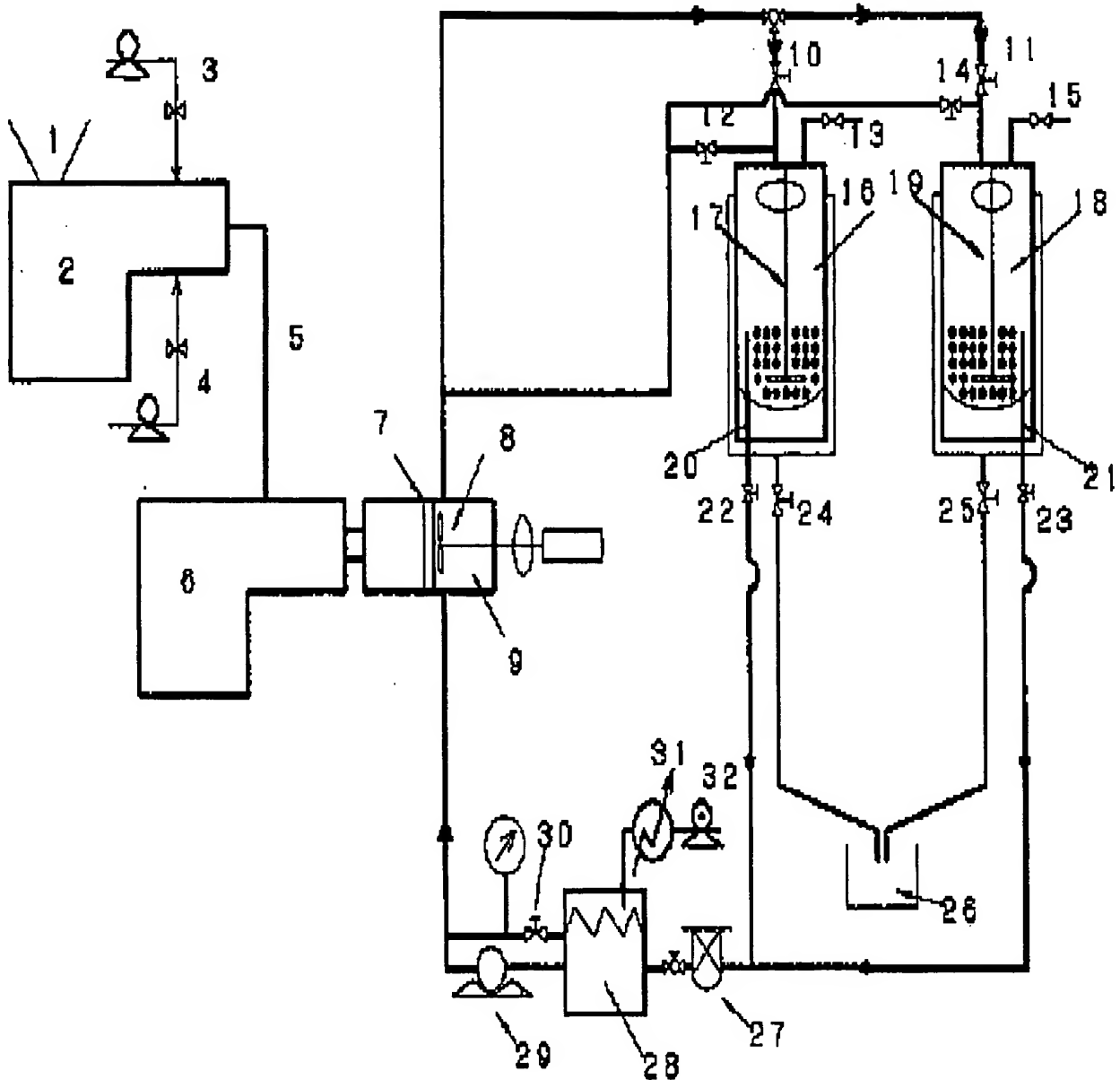
【効果】

予備発泡粒子のセル系が大きく、また、均一化される。

[Effect (s)]

cell system of pre-expanded particle is large, in addition, homogenization is done.

第 1 図



Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)と、水酸基若しくはカルボニル基を有し、かつ分子量 30~80 の有機化合物(C)とを、熔融混練し、次いでこれらの熔融混練物をダイヘッドの押出孔から該熔融混練物が発泡しない温度・圧力に加熱・加圧された加熱加圧液中に押出して即時切断し、得られた粒子が常圧で発泡しない温度以下に冷却する事を特徴とする発泡性熱可塑性樹脂粒子の製造方法。

【請求項 2】

熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)を熔融混練し、次いでこれらの熔融混練物をダイヘッドの押出孔から該熔融混練物が発泡しない温度・圧力に加熱・加圧された加熱加圧液中に押出して即時切断し、得られた粒子を該粒子が常圧で発泡しない温度以下に冷却した後、水酸基若しくはカルボニル基を有し、かつ分子量 30~80 の有機化合物(C)を、10~100 deg C の条件で該樹脂粒子に含浸させることを特徴とする発泡性熱可塑性樹脂粒子の製造方法。

【請求項 3】

水酸基若しくはカルボニル基を有し、かつ分子量 30~80 の有機化合物(C)の熱可塑性樹脂中への熔融混練量または含浸量が 0.1~10 重量%である請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】

加熱加圧液が熱可塑性樹脂(A)のガラス転移温度以下で、且つ 40 deg C 以上の温度に加熱されたものである請求項 1、2 または 3 記載の製造方法。

【請求項 5】

加熱加圧液が 2~20Kg/cm² に加圧されたものである請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】

熔融混練を、150~300 deg C の温度範囲で行う請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の製造方法。

[Claim (s)]

[Claim 1]

thermoplastic resin (A) with blowing agent (B) with, it possesses hydroxy group or the carbonyl group, at same time melt mixing does organic compound (C) of molecular weight 30~80, doing to push out in heating and pressurizing liquid which in temperature *pressure where these molten mixture said molten mixture does not foam next from extrusion hole of die head it was heated & was pressurized immediately it cuts off, particle which it acquires being ambient pressure, manufacturing method. of foamable thermoplastic resin particle child which designates that it cools in temperature or lower which does not foams feature

[Claim 2]

particle where thermoplastic resin (A) with melt mixing it does blowing agent (B), doing to push out in heating and pressurizing liquid which in temperature *pressure where these molten mixture said molten mixture does not foam next from extrusion hole of die head it was heated & was pressurized immediately it cuts off, acquires said particle being ambient pressure, after cooling in temperature or lower which does not foam, hydroxy group or carbonyl group possessing, At same time organic compound (C) of molecular weight 30~80, manufacturing method. of foamable thermoplastic resin particle child which designates that with condition of 10 - 100 deg C it impregnates in said resin particle as feature

[Claim 3]

It possessed hydroxy group or carbonyl group, it stated in Claim 1 or 2 where at same time melt mixing quantity or impregnation amount to in thermoplastic resin of the organic compound (C) of molecular weight 30~80 is 0.1 - 10 weight % manufacturing method.

[Claim 4]

heating and pressurizing liquid with below the glass transition temperature of thermoplastic resin (A), in Claim 1, 2 or 3 which is something which at same time is heated to temperature of 40 deg C or greater it stated manufacturing method. which is stated

[Claim 5]

manufacturing method. which is stated in Claim 4 which is something where the heating and pressurizing liquid was pressurized to 2 - 20 Kg/cm²

[Claim 6]

Either of Claim 1 ~5 which does melt mixing, with

請求項 1~5 の何れか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 7】

熱可塑性樹脂(A)が、スチレン系樹脂であって、発泡剤(B)が、ブタンおよび/またはペンタンであって、かつ、水酸基若しくはカルボニル基を有し、かつ分子量 30~80 の有機化合物(C)が、メタノールおよび/またはアセトンである請求項 1~6 の何れか 1 つに記載の製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、種々の緩衝材、断熱材、包装容器等の用途において有用な熱可塑性樹脂粒子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、熱可塑性樹脂の発泡成形品を得る方法としては、例えば、懸濁重合によって得られる熱可塑性樹脂粒子に易揮発性発泡剤を 1~20 重量%含浸させて発泡性熱可塑性樹脂粒子とし、かかる発泡性熱可塑性樹脂粒子を水蒸気等により軟化点以上に加熱して予備発泡粒子とした後、この予備発泡粒子を小さな孔やスリットから水蒸気等で内部を加熱できる閉鎖型金型に充填し、水蒸気等で加熱して、該予備発泡粒子同士を互いに溶融融着させて、上記密閉型金型通りの多泡性熱可塑性成形体(以下、発泡成形体と称す)とする方法が一般的に行われている。

ところが、この型内発泡成形に供する発泡性樹脂粒子を作る懸濁重合法では粒径の均一なものが得られず、篩い分けによる粒度調整が不可欠であり、また水中での分散安定性を阻害する添加剤を用いる製品の製造は制約が多く極めて困難であるという課題がある他、この方法では発泡成形体や品質規格に達しない発泡性熱可塑性樹脂粒子等の回収品の製品への再生が不可能である課題もあった。

temperature range of 150 - 300 deg C manufacturing method . which is stated in one

[Claim 7]

thermoplastic resin (A), with styrenic resin , blowing agent (B), with butane and/or pentane , at the same time, it possesses hydroxy group or carbonyl group , at same time the organic compound (C) of molecular weight 30~80, either of Claim 1 ~6 which is a methanol and/or acetone manufacturing method . which is stated in one

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention is something regarding manufacturing method of useful thermoplastic resin particle in various shock absorber , thermal insulating material , packing container or other application .

[0002]

[Prior Art]

From until recently, 1 - 20 weight % impregnating easily volatile blowing agent in thermoplastic resin particle which is acquired with for example suspension polymerization as method which obtains foam molding of thermoplastic resin , it makes foamable thermoplastic resin particle child, it heats this foamable thermoplastic resin particle child to softening point or higher with water vapor and etc after making pre-expanded particle , this pre-expanded particle can heat interior with such as small hole and from slit water vapor it is filled in closed type die which, Heating with water vapor etc, dissolving melt adhesion doing said pre-expanded particle mutually, multi bubble characteristic thermoplasticity molded article of according to of the above-mentioned sealed type die (Below, it names foamed molded article .) with method which is done is done generally.

However, with suspension polymerization method which makes foamable resin particle which is offered to the this closed die forging foam molding uniform ones of particle diameter are not acquired, grain size preparation is essential with sieve classification , in addition as for production of product which uses additive which dispersion stability at underwater inhibition is done besides there is a problem that constraint to be many quite is difficult, With this method there was also a problem where regeneration to product of foamable thermoplastic resin particle child or other recovered product which does not reach to foamed molded article and quality standard is impossible .

[0003]

そこで、近年、上記懸濁重合による熱可塑性樹脂粒子に代わるものとして例えば熱可塑性樹脂と発泡剤とを押出機内で溶融混練し、発泡防止のため、加圧、加熱された液中に押し出し、液中カットする方法が行われており、例えば、特公平 5-59138 号公報には、同じく押出機中、熱可塑性樹脂と発泡剤を溶融混練し、発泡防止のため、加圧、加熱された液中に押し出し、液中カットすることにより、発泡性熱可塑性樹脂粒子を得た後、発泡性樹脂粒子のガラス転移温度の ± 5 deg C の温度範囲を徐冷する事により粒子内部の残留応力、分子配向を除去させる技術が開示されている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記特公平 5-59138 号公報記載の方法は、懸濁重合法に比べ発泡剤の樹脂内への分散性が非常に悪く、また、粒子内部の残留応力による歪や配向の除去も十分に低減出来ないために、予備発泡粒子内のセル径の肥大化及び均一化は図れず、従って、融着性や表面特性に優れた発泡成形体を得られないという課題を有していた。

[0005]

本発明が解決しようとする課題は、予備発泡粒子のセル径が大きく、しかも均一なものとなり、且つ表面平滑性や融着性等の品質特性に優れた発泡成形体を得られる発泡性熱可塑性樹脂粒子の製造方法を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、発泡性熱可塑性樹脂粒子に、水酸基若しくはカルボニル基を有し、かつ分子量 30~80 の有機化合物を溶融混練または含浸させる事によりセル径が均一な予備発泡粒子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007]

[0003]

Then, melt mixing to do for example thermoplastic resin and blowing agent inside extruder recently, as is substituted to thermoplastic resin particle with above-mentioned suspension polymerization, because of foaming prevention, method which in extrusion, liquid is cut off in liquid which it is pressurized and is heated to be done, similarly in extruder, melt mixing to do thermoplastic resin and blowing agent in the for example Japan Examined Patent Publication Hei 5-59138 disclosure, because of foaming prevention, pressurization, technology which removes residual stress, molecular orientation of particle interior after acquiring the foamable thermoplastic resin particle child by in extrusion, liquid cutting off in liquid which is heated, by gradual cooling doing ± 5 deg C of glass transition temperature of foamable resin particle is disclosed.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

But, because as for method which is stated in above-mentioned Japan Examined Patent Publication Hei 5-59138 disclosure, dispersibility to inside resin of blowing agent is bad to unusual in comparison with suspension polymerization method, in addition, with residual stress of particle interior cannot decrease either removal of strain and orientation in the satisfactory, not be able to assure fattening or homogenization of cell diameter inside pre-expanded particle, therefore, It had possessed problem that foamed molded article which is superior in the melt adhesiveness and surface characteristic is not acquired.

[0005]

It is to offer manufacturing method of foamable thermoplastic resin particle child where foamed molded article to which as for problem which Problem That This Invention Seeks to Solve is done, cell diameter of pre-expanded particle is large, furthermore uniform ones becomes, at same time is superior in surface smoothness and melt adhesiveness or other quality characteristic is acquired.

[0006]

[Means to Solve the Problems]

these inventors, in order that above-mentioned problem is solved, result of diligent research, in foamable thermoplastic resin particle child, had hydroxy group or carbonyl group, the cell diameter discovering fact that uniform pre-expanded particle is acquired at same time by melt mixing or impregnating organic compound of molecular weight 30~80, this invention reached to completion.

[0007]

即ち、本発明は、熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)と、水酸基若しくはカルボニル基を有し、かつ分子量 30~80 の有機化合物(C)とを、熔融混練し、次いでこれらの熔融混練物をダイヘッドの押出孔から該熔融混練物が発泡しない温度・圧力に加熱・加圧された加熱加圧液中に押出して即時切断し、得られた粒子が常圧で発泡しない温度以下に冷却する事を特徴とする発泡性熱可塑性樹脂粒子の製造方法、並びに、熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)を熔融混練し、次いでこれらの熔融混練物をダイヘッドの押出孔から該熔融混練物が発泡しない温度・圧力に加熱・加圧された加熱加圧液中に押出して即時切断し、得られた粒子を該粒子が常圧で発泡しない温度以下に冷却した後、水酸基若しくはカルボニル基を有し、かつ分子量 30~80 の有機化合物(C)を、10~100 deg C の条件で該樹脂粒子に含浸させることを特徴とする発泡性熱可塑性樹脂粒子の製造方法に関する。

【0008】

本発明者で用いる熱可塑性樹脂(A)としては、特に制限はなく、発泡剤により発泡可能な樹脂であればよく、例えばポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体(耐衝撃性ポリスチレン)、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、AS 樹脂、ABS 樹脂等の芳香族ビニル系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体等のアクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリカプロラクタム、ヘキサメチレンアジポアミド樹脂等のアミド系樹脂、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル等の単独あるいは混合物が挙げられ、なかでも芳香族ビニル系樹脂、オレフィン系樹脂が製造の容易さ、発泡剤(B)との熔融混練性及び樹脂粒子内の発泡剤の微分散性等の点で好ましく、特にスチレン系樹脂が好ましい。

【0009】

本発明で用いる発泡剤(B)としては、例えば脂肪族炭化水素系発泡剤、ハロゲン化炭化水素系発泡剤等が挙げられ、通常大気圧下での沸

Namely, this invention, thermoplastic resin (A) with blowing agent (B) with, it possesses hydroxy group or carbonyl group, at same time organic compound (C) of molecular weight 30~80, melt mixing does, doing to push out in heating and pressurizing liquid which in temperature *pressure where these molten mixture said molten mixture does not foam next from extrusion hole of the die head it was heated & was pressurized immediately it cuts off, particle which it acquires being ambient pressure, manufacturing method, and thermoplastic resin of foamable thermoplastic resin particle child which designates that it cools in temperature or lower which does not foam as feature (A) with melt mixing it does blowing agent (B), doing to push out in heating and pressurizing liquid which in temperature *pressure where these molten mixture the said molten mixture does not foam next from extrusion hole of die head it was heated & was pressurized immediately it cuts off, particle which it acquires said particle being ambient pressure, after cooling in temperature or lower which does not foam, it possesses hydroxy group or carbonyl group, at same time organic compound (C) of molecular weight 30~80, it regards manufacturing method of foamable thermoplastic resin particle child which designates that with condition of 10 - 100 deg C it impregnates in said resin particle as feature.

【0008】

thermoplastic resin which is used with this inventor (A) as, if especially restriction not to be, should have been foamable resin with blowing agent, the for example polystyrene, styrene-butadiene copolymer (impact resistant polystyrene), you can list styrene-(meth) acrylate copolymer krill acid copolymer, styrene-maleic anhydride copolymer, AS resin, ABS resin or other aromatic vinyl resin, vinyl chloride resin, vinylidene chloride resin, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer or other vinyl chloride resin, polyethylene, polypropylene or other olefinic resin, poly(meth) acrylated acid methyl, poly(meth) acrylated acid ethyl, methyl methacrylate-styrene copolymer or other acrylic resin, polyethylene terephthalate rate, polybutylene terephthalate-based resin rate or other polyester resin, polycaprolactam, hexamethylene adipamide resin or other amide type resin, polyurethane, polycarbonate, polyetherimide, polyphenylene ether jp11 or other alone or mixture, even among them aromatic vinyl resin, olefinic resin ease, blowing agent of production (B) with is desirable in melt mixing characteristic and microdispersibility or other point of blowing agent inside the resin particle, especially styrenic resin is desirable.

【0009】

You can list for example aliphatic hydrocarbon blowing agent, halogenated hydrocarbon blowing agent etc blowing agent which is used with this invention (B) as, of usually

点が 95 deg C 以下のものが好ましい。

【0010】

上記脂肪族炭化水素系発泡剤としては、例えばエタン、プロパン、プロピレン、ノルマルブタン、イソブタン、イソブチレン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル等が挙げられ、またハロゲン化炭化水素系発泡剤としては、例えば塩化メチル、塩化エチル、ジクロロエタン、クロロホルム、フルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、フルオロクロロメタン、フルオロクロロエタン、ジクロロジフルオロメタン等の単独あるいは混合物が挙げられる。

なかでも炭素原子数 3~6 の脂肪族炭化水素、特にノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタンが適度な沸点を有し発泡性、樹脂粒子内の微分散性に優れる点、及び環境保護の面からも好ましい。

【0011】

発泡剤(B)の使用量は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、通常、20 重量部以下であり、なかでも粒子の凝集がなく、均一なセル径が得られ易い点で 2~10 重量部が好ましい。

【0012】

尚、上記発泡剤(B)のうち、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン又はシクロヘキサン等を単独あるいは併用で使用する場合、発泡剤含浸時に熱可塑性樹脂粒子を溶解する有機溶剤、所謂発泡助剤を併用するのが好ましい。

かかる発泡助剤の例としてはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エチレンジクロライド、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類などの公知慣用の溶剤を挙げることができる。

【0013】

中でも、熱可塑性樹脂(A)及び発泡剤(B)との相溶性に優れ、発泡剤(B)を効率よく熱可塑性樹脂粒子中に取り入れることができる点からトルエン及びエチルベンゼンが好ましい。

【0014】

boiling point under atmospheric pressure those 95 deg C or less is desirable.

[0010]

As above-mentioned aliphatic hydrocarbon blowing agent, you can list for example ethane, propane, propylene, normal butane, isobutane, isobutylene, normal pentane, isopentane, neopentane, cyclopentane, hexane, cyclohexane, petroleum ether, etc you can list for example methyl chloride, ethyl chloride, dichloroethane, chloroform, fluoromethane, difluoromethane, trifluoromethane, difluoroethane, trifluoroethane, fluoro chloromethane, fluoro chloroethane, dichlorodifluoromethane Tang or other alone or mixture in addition as halogenated hydrocarbon blowing agent.

aliphatic hydrocarbon, especially normal butane, isobutane, normal pentane, isopentane of number of carbon atoms 3~6 has suitable boiling point even among them and is desirable even from surface of point, and environmental protection which are superior in microdispersibility inside foamability, resin particle.

[0011]

amount used of blowing agent (B), with usually, 20 parts by weight or less, is not cohesion of particle even among them vis-a-vis thermoplastic resin 100 parts by weight, 2 - 10 parts by weight are desirable in point which uniform cell diameter is easy to be acquired.

[0012]

Furthermore when among above-mentioned blowing agent (B), propane, normal butane, isobutane, normal pentane, isopentane or the cyclohexane etc alone or you use with combined use, at time of blowing agent impregnation it is desirable to jointly use organic solvent, generally known foaming aid which melts thermoplastic resin particle.

solvent of benzene, toluene, xylene, ethyl benzene or other aromatic hydrocarbons; ethylene dichloride, trichloroethylene, tetrachloroethylene or other halogenated hydrocarbons; ethyl acetate, butyl acetate or other esters or other public knowledge can be listed as example of this foaming aid.

[0013]

Even among them, thermoplastic resin (A) and blowing agent (B) with it is superior in compatibility, toluene and ethyl benzene are desirable from point which can adopt blowing agent (B) efficiently in thermoplastic resin particle.

[0014]

また、発泡助剤の使用量は、特に限定されるものではないが、通常、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、通常 0.1~2 重量%の範囲で好ましく用いられる。

【0015】

本発明の発泡性熱可塑性樹脂粒子の製造方法は、熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)とを熔融混練する工程(工程 1)、次いで熔融混練機の先端に取り付けられたダイヘッドの押出孔から、加熱加圧液中に押し出した後、切断して粒子とする工程(工程 2)の 2 つの工程によって構成され、工程 1 或いは工程 2 において水酸基若しくはカルボニル基を有し、かつ分子量 30~80 の有機化合物(C)(以下、単に「有機化合物(C)」と略記する)を導入することを特徴としている。

【0016】

本発明の工程 1 において、熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)を熔融混練する方法としては、例えば熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)とを熔融混練機を用いて、(A)の熔融温度以上で熔融混練する方法が挙げられ、通常は単軸押出機、二軸押出機、タンデム型押出機等の押出機を用いることができるが、なかでも該熱可塑性樹脂及び発泡剤の分散が良好な点で二軸押出機やタンデム型押出機を用いると好ましい。

【0017】

また、発泡剤(B)の導入時期は特に限定されないが、熱可塑性樹脂が半熔融ないし熔融しているところ、例えば押出機の途中部分から圧入すると好ましい。

熔融混練時の温度は、熱可塑性樹脂(A)が熔融するような温度であればよく、特に限定されるものではないが、通常 150~300 deg C の温度範囲が挙げられる。

【0018】

次いで、工程 1 で熔融混練された熔融混練物(発泡剤含有熱可塑性樹脂)は、熔融混練機の先に取り付けられたダイヘッドの押出孔から、加熱加圧液中に押し出した後、切断して粒子とされる(工程 2)。

【0019】

ここで用いるダイヘッドとしては、特に限定されないが、例えば直径 0.3~3mm、好ましくは 0.5~1 mm の押出孔を有するもの等が挙げられる。

In addition, amount used of foaming aid is not something which especially is limited. Usually, it is desirably used in range of usually 0.1 - 2 wt% vis-a-vis thermoplastic resin 100 parts by weight .

【0015】

manufacturing method of foamable thermoplastic resin particle child of this invention , thermoplastic resin (A) with step which blowing agent (B) melt mixing is done (step 1) , from extrusion hole of die head which is installed next in end of melt mixer , extrusion it is in heating and pressurizing liquid after, cutting off, configuration to be done with 2 step of the step (step 2) which is made particle , in step 1 or step 2 hydroxy group or carbonyl group possessing, At same time it designates that organic compound (C) (Below, "organic compound (C)" with you briefly describe simply) of molecular weight 30~80 is introduced as feature.

【0016】

but for example thermoplastic resin (A) with melt mixing does blowing agent (B) with melting temperature or greater of (A) making use of melt mixer , you can list method which in the step 1 of this invention , thermoplastic resin (A) with melt mixing is done blowing agent (B) as method which, single screw extruder , twin screw extruder , tandem extruder or other extruder can be used usually, when even among them twin screw extruder and tandem extruder are used in point whose dispersion of said thermoplastic resin and blowing agent is satisfactory, you are desirable.

【0017】

In addition, introduction time of blowing agent (B) especially is not limited. thermoplastic resin semimolten or place where it is dissolving, when the pressure insertion it does from midway portion of for example extruder , it is desirable.

It is not something if temperature at time of melt mixing should have been temperature which thermoplastic resin (A) melts, especially is limited. Usually 150 - You can list temperature range of 300 deg C.

【0018】

Next, with step 1 molten mixture (blowing agent content thermoplastic resin) which melt mixing is done, from the extrusion hole of die head where melt mixer is first installed, extrusion it is in heating and pressurizing liquid after, cutting off, it makes particle , (step 2).

【0019】

Especially it is not limited as die head which is used here. You can list those etc which possess extrusion hole of for example diameter 0.3~3mm , preferably 0.5~1mm .

また、押出した後切断する切断装置は、特に限定されないが、例えばカッターを内部に有し、内部に充填される加熱加圧液を循環し得る導入口および排水口を有する耐圧容器(以後「カッティングボックス」と称する)から構成され、ダイヘッドから押し出された発泡剤含有熱可塑性樹脂を直ちにカッターで切断し得るようにダイヘッドに固定されたものが挙げられる。

【0020】

加熱加圧液としては、上記粒子の発泡を防止できる圧力以上に加圧可能なものであればよく、特に限定されないが例えば水、グリコール、エチレングリコール、水とエチレングリコールの混合物等が挙げられる。

なかでも加熱加圧液の温度コントロールが容易であり、また、該樹脂に対してより非溶性である点から加熱加圧された水が好ましい。

【0021】

ここで用いる加熱加圧液は、熱可塑性樹脂(A)のガラス転移温度以下にすることにより得られる粒子の凝集を防止でき、また一方、加熱されることにより、得られる発泡剤含有熱可塑性樹脂粒子自体に流動性をもたせ、その結果、該粒子内の残留応力を著しく低減できて成形品外観を向上出来るほか、樹脂粒子内の歪または配向を減らせる為に、熟成・セル径均一化工程での発泡剤の微分散を良好にする事が出来る。

具体的には熱可塑性樹脂(A)の T_g 以下 40 deg C 以上であることが好ましい。

【0022】

更に具体的には、例えば熱可塑性樹脂(A)がステレン系樹脂であって、発泡剤(B)がブタン(ノルマルブタンの各種異性体を含む)若しくはペンタン(ノルマルペンタンの各種異性体を含む)の場合、加熱加圧液の粒子化する温度は 40~100 deg C の範囲が好ましいが、更に 50~80 deg C の範囲が上述した効果が一層顕著になり好ましい。

【0023】

また、加熱加圧液に加えられる圧力は、その温度で該粒子が発泡しない圧力、即ち、通常加熱加圧液の温度における発泡剤の飽和蒸気圧以上の圧力であり、例えば、2~20Kg/cm² の範囲に

In addition, extrusion is after cutter which is cut off is not limited especially. It possesses for example cutter in interior, configuration it is done heating and pressurizing liquid which is filled in interior from pressure resistant vessel (From now on "cutting box" with it names) which possesses the inlet and household drain which can circulate in order to be possible to cutoff blowing agent content thermoplastic resin which was pushed out from die head at once with cutter it can list those which are locked to die head.

【0020】

As heating and pressurizing liquid, if they should have been pressurizable ones in pressure or greater which can prevent foaming of above-mentioned particle, especially is not limited, but you can list for example water, glycol, ethyleneglycol, water and the blend etc of ethyleneglycol.

temperature control of heating and pressurizing liquid being easy even among them, in addition, from water which heating and pressurizing is done is desirable from point which is a non-soluble vis-a-vis said resin.

【0021】

heating and pressurizing liquid which is used here be able to prevent cohesion of the particle which is acquired by making below the glass transition temperature of thermoplastic resin (A), as a result, being able to decrease residual stress inside said particle considerably in blowing agent content thermoplastic resin particle itself which is acquired by in addition on one hand, being heated, with flow property, appearance of molded article besides it can improve, Because strain or orientation inside resin particle can be decreased, it is possible to make microdispersing of blowing agent with maturity & cell diameter homogenization step satisfactory.

It is desirable to be a T_g or less 40 deg C or greater of thermoplastic resin (A) concretely.

【0022】

Furthermore concretely, for example thermoplastic resin (A) being styrenic resin, when blowing agent (B) butane (Various isomer of normal butane are included.) or it is a pentane (Various isomer of normal pentane are included.), to particle of heating and pressurizing liquid as for temperature which is converted range of 40 - 100 deg C is desirable, but furthermore range of 50 - 80 deg C effect which description above is done becomes more remarkable and is desirable.

【0023】

In addition, as for pressure which is added to heating and pressurizing liquid, pressure, where said particle does not foam with temperature namely, with pressure of saturation vapor pressure or higher of blowing agent usually in

設定されることが好ましい。

その際、 2Kg/cm^2 以上であれば切断した粒子の発泡を防止し易く、また、 20Kg/cm^2 以下であれば製造装置の小型化が可能となり経済上メリットが大きくなる。

[0024]

そこで具体的には、カッティングボックスに加熱加圧液を満たした場合で、発泡剤がブタンの場合、通常 5Kg/cm^2 以上、なかでも $7\sim 20\text{Kg/cm}^2$ であることが好ましく、発泡剤がペンタンの場合、 2Kg/cm^2 以上、なかでも $3\sim 15\text{Kg/cm}^2$ であることが好ましい。

[0025]

工程 2 においてカットされた発泡性熱可塑性樹脂粒子を取り出す方法は、例えば以下の方法が挙げられる。

即ち、発泡性熱可塑性樹脂粒子を含んだ加熱加圧液はカッティングボックスを出てから配管を経由して攪拌機、及び外部に加熱・冷却用のジャケットが取り付けられた加圧容器に導かれる。

その加圧容器の底部にフィルターを取り付け、該粒子と加熱加圧液とを連続的に分離して、該粒子は圧力容器中に溜められ、またフィルターを通過した加熱加圧液はカッティングボックスへ戻され循環使用される。

加圧容器内に溜められた発泡性熱可塑性樹脂粒子はバルブにより循環使用される加熱加圧液の配管から切り離されジャケットに冷却水を通水する事により常圧下でも該粒子が発泡しなくなる温度以下で、且つ 30 deg C 以上の温度まで冷却される。

その間、循環される発泡性熱可塑性樹脂粒子を含む加熱加圧液は別の加圧容器に導けば連続的な製造が可能となる。

[0026]

本発明で用いる水酸基若しくはカルボニル基を有し、かつ分子量 $30\sim 80$ 有機化合物(C)は単独で用いても或いは 2 種以上を混合して用いても良い。

有機化合物(C)は、その分子量を $30\sim 80$ にすることにより熱可塑性樹脂粒子への分散性が極

temperature of heating and pressurizing liquid, it is desirable to be set to range of for example $2\sim 20\text{Kg/cm}^2$.

If that time, they are 2 Kg/cm^2 or more, it is likely to prevent foaming of particle which is cut off, in addition, if they are 20 Kg/cm^2 or less, miniaturization of facility with possible merit with respect to economy becomes large.

[0024]

When concretely, when with when heating and pressurizing liquid is filled up in cutting box, blowing agent is butane, usually and it is desirable 5 Kg/cm^2 or more, among them to be $7\sim 20\text{ Kg/cm}^2$, blowing agent is pentane, it is desirable then to be $3\sim 15\text{ Kg/cm}^2$ or more and among them.

[0025]

As for method which removes foamable thermoplastic resin particle child which cut is done, you can list method below for example in step 2.

Namely, after heating and pressurizing liquid which includes foamable thermoplastic resin particle child coming out of cutting box it is led to pressure vessel where you can install jacket for heating & cooling in mixer, and outside via pipe.

You install filter in bottom of pressure vessel, separate said particle and heating and pressurizing liquid into continuous, as for said particle reservoir and others*, as for heating and pressurizing liquid which in addition passes filter you are reset to cutting box in pressure vessel and recycle are done.

reservoir and others * it is inside pressure vessel as for foamable thermoplastic resin particle child with valve to be separated from pipe of heating and pressurizing liquid which the recycle is done, even under ambient pressure with temperature or lower where said particle stops foaming, at same time it is cooled to temperature of 30 deg C or greater by passed water doing cooling water in jacket.

At that time, as for heating and pressurizing liquid which includes foamable thermoplastic resin particle child which circulates if it leads to another pressure vessel, continuous production becomes possible.

[0026]

It possesses hydroxy group or carbonyl group which is used with this invention, at same time also or mixing 2 kinds or more, it is good using with alone using molecular weight $30\sim 80$ organic compound (C).

organic compound (C) becomes something where dispersibility to thermoplastic resin particle quite

めて良好なものとなる。

また、有機化合物(C)は、水酸基若しくはカルボニル基の何れかの官能基を有するものであるが、両者が並存していてもよい。

これらのなかでも特に水酸基を単独で有することが本発明の効果が顕著となり好ましい。

更に、沸点が約 20~100 deg C の範囲内にあって、且つ分子量が 30~80 以下のもの、特に沸点が約 40~80 deg C の範囲内にあって、且つ分子量が 60 以下のものが予備発泡粒子のセル径が大きくなり、またその均一性が向上する点から好ましい。

[0027]

このような有機化合物(C)として具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、アセトン等が挙げられるが、熱可塑性樹脂(A)との適当な相溶性を有する点及び分子骨格に起因する熱可塑性樹脂(A)への取り組み易さから、メチルアルコール、及びメチルアルコールとアセトンとの混合溶液が好ましいが、なかでもメチルアルコール単独で使用する事が好ましい。

[0028]

また、本発明で使用する有機化合物(C)を発泡性熱可塑性樹脂粒子へ分散させる時期は、如何なる時期でも良く、例えば 1 熱可塑性樹脂(A)が押出機中で半溶融ないし溶融している途中部分から、発泡剤(B)と同時に圧入して溶融混練させても良いし、2 発泡性熱可塑性樹脂粒子の形成後、極性基を有する有機化合物(C)を含浸させてもよい。

[0029]

有機化合物(C)を熱可塑性樹脂(A)が押出機中で半溶融ないし溶融している途中部分から発泡剤(B)と同時に圧入して溶融混練させる(上記 1 の方法)具体的な方法としては、押出機中で熱可塑性樹脂(A)が 150~300 deg C に加熱され、半溶融ないし溶融している途中部分で、発泡剤(B)の注入口と殆ど同じところにある別の注入口よりポンプを用い 100~300Kg/cm² の圧力で供給する。

その後、押出機の後半部で混練されるが、その混練時間は押出機の種類やスクリュウの構造により異なるが、一般的には、1~15 分間の範囲

issatisfactory by designating molecular weight as 30 - 80.

In addition, organic compound (C) is something which possesses either functional group of hydroxy group or carbonyl group, but both may coexist.

Effect of this invention it becomes remarkable and is desirable even amongst these to possess especially hydroxy group with alone.

Furthermore, boiling point being inside range of approximately 20 - 100 deg C, at same time molecular weight those below 30 - 80. Especially, boiling point being inside range of approximately 40 - 80 deg C, at same time molecular weight those of 60 or less cell diameter of the pre-expanded particle become large, are desirable from point where in addition the uniformity improves.

[0027]

organic compound a this way (C) as concretely, you can list methyl alcohol, ethyl alcohol, butyl alcohol, acetone etc, but thermoplastic resin (A) with from tackling easiness to thermoplastic resin (A) which originates in point and molecular skeleton which possess suitable compatibility, the mixed solution of methyl alcohol, and methyl alcohol and acetone is desirable, but it is desirable even among them to use with methyl alcohol alone.

[0028]

In addition, time which disperses organic compound (C) which is used with this invention to foamable thermoplastic resin particle child is good any time, for example 1 thermoplastic resin (A) in the extruder, semimolten or from midway portion which is been dissolving, blowing agent (B) with pressure insertion doing simultaneously, melt mixing is good doing and, after forming 2 foamable thermoplastic resin particle children, it is possible to impregnate organic compound (C) which possesses polar group.

[0029]

organic compound (C) thermoplastic resin (A) in extruder, semimolten or blowing agent (B) with pressure insertion doing simultaneously from midway portion which is been dissolving, with midway portion where thermoplastic resin (A) is heated by 150 - 300 deg C in extruder as (method description above 1) exemplary method which melt mixing it does, semimolten or is dissolving, It supplies with pressure of 100 - 300 Kg/cm² making use of pump from another injection aperture which to injection aperture and most same places of the blowing agent (B) is.

After that, kneading it is done with latter half of extruder, but as for kneading time generally, range of 1 - 15 min you can list different, with types of extruder and structure of screw.

が挙げられる。

[0030]

有機化合物(C)を発泡性熱可塑性樹脂粒子の形成後に含浸させる(上記2の方法)具体的な方法としては、特に限定されるものではないが、開放系容器、密閉されたガスバリア性のある容器、オートクレーブ、または、ヘンシェルミキサー若しくはスーパーミキサー等の高剪断力を有する攪拌機が装着された各種装置を用い、熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)との熔融混練物を切断して得られる粒子と、有機化合物(C)とを、発泡温度以下で混合する方法が挙げられる。

[0031]

この際、混合時の温度条件としては、特に限定されず、上記の範囲を満たしていればよく、通常、10~100 deg C の範囲で適宜選択することができるが、より含浸性に優れる点から、30~80 deg C の範囲が好ましい。

[0032]

また、含浸時の圧力は、通常常圧下で行なうことができるが、加圧下、減圧下、該粒子が発泡しない温度であればいずれの方法で行ってもよい。

[0033]

次に、最終的に得られる発泡性熱可塑性樹脂粒子中の有機化合物(C)の含有量は、セル径がより大きく、かつ均一になるという本発明の効果がより顕著になる点から、熱可塑性樹脂(A)の重量に対する重量比で、0.1~10%の範囲であることが好ましく、なかでも、熱可塑性樹脂(A)としてスチレン系樹脂粒子を使用する場合、0.1~2重量%の範囲であることが更に好ましい。

その際、最初に仕込む有機化合物(C)の量は上記1の方法では、得られる発泡性熱可塑性樹脂粒子中の含有量とほぼ同じでよいが、引き続き好ましく用いられる大気圧下での拡散および乾燥工程で、粒子から逸散される量を考慮し、若干粒子内の含有量よりも過剰量用いることが好ましく、また、上記2の後で含浸させる方法では発泡性熱可塑性樹脂粒子と同程度或いは過剰な有機化合物(C)に浸漬して含浸させればよい。

different, with types of extruder and structure of screw.

[0030]

It is not something which especially is limited as (method description above 2) exemplary method which impregnates organic compound (C) after forming foamable thermoplastic resin particle child. thermoplastic resin (A) with blowing agent (B) with cutting off molten mixture open system canister, making use of various device where mixer which possesses canister, autoclave, or Henschel mixer or supermixer or other high shear stress which have gas barrier property which is closed airtight is mounted, you can list method which mixes particle and organic compound (C) which are acquired, with foaming temperature or lower.

[0031]

At time of this, as temperature condition when mixing, if especially not to be limited, above-mentioned range should have been satisfied, of usually, it can select appropriately in range 10 - 100 deg C, but from point which is superior in impregnability, range of 30 - 80 deg C is desirable.

[0032]

In addition but, usually to do under ambient pressure it is possible the pressure when impregnating, if under pressurizing and under vacuum, it is a temperature where said particle does not foam, it is possible to do with whichever method.

[0033]

Next, finally as for content of organic compound (C) in foamable thermoplastic resin particle child which is acquired, cell diameter is larger, from point where when effect of this invention that becomes more remarkable at same time becomes uniform, with weight ratio for weight of thermoplastic resin (A), it is desirable, to be 0.1 - 10% ranges, even among them, uses styrenic resin particle the thermoplastic resin (A) as, Furthermore it is desirable to be a range of 0.1 - 2 wt%.

That time, Quantity of organic compound (C) which is inserted first with method description above 1, may be almost same as content in foamable thermoplastic resin particle child which is acquired, but with scattering and drying process under the atmospheric pressure which is desirably used continuously, to consider quantity which may scatter is done from particle, excess quantity to be desirable in comparison with content inside particle somewhat to use, in addition, With method which is impregnated after description above 2 the foamable thermoplastic resin particle child and soaking in same extent or excessive organic compound (C), if it should have impregnated.

[0034]

一方、有機化合物(C)を熱可塑性樹脂(A)および発泡剤(B)と共に熔融混練する時間、または発泡性熱可塑性樹脂粒子に含浸させる為の混合時間は、特に限定されず、通常、先ず上記 1 の混練方法においては、押出機内を通過する時間混合すればよいが、更に、発泡性熱可塑性樹脂粒子形成後、大気圧下、常温で 2~60 分、樹脂粒子中の有機化合物(C)を拡散させることが、より本発明の効果が顕著になり好ましい。

次に上記 2 の方法においては、大気圧下、または加圧密閉下、10~100 deg C で、含浸時間として、2 分~6 時間、中でもオートクレーブ若しくは高剪断力を有する攪拌装置の場合、2~120 分であることが好ましい。

[0035]

また本発明においては、熱可塑性樹脂(A)、発泡剤(B)及び有機化合物(C)を含有する発泡性樹脂粒子を製造した後に、乾燥して過剰な有機化合物(C)を揮発させることによって、より均一なセル径の発泡体を得られる。

[0036]

この乾燥工程に用いる容器としては、特に限定されず、開放容器であっても減圧可能な容器であっても何れでもよい。

乾燥工程における温度条件としては、特に限定されないが、10~50 deg C であることが好ましい。

[0037]

この様に、有機化合物(C)を短時間で熔融混練または含浸させる事により予備発泡粒子のセル径が均一になる事から、発泡性樹脂粒子の製造から予備発泡を行う迄の時間、即ち粒子の熟成時間が大幅に短縮出来、またセル径が均一なため発泡成形体の表面平滑性や融着性等の外観特性を大きく向上させる事が出来る。

また本発明は、発泡剤を含有した熱可塑性樹脂粒子の製造時に有機化合物(C)を熔融混練させるか、または後含浸させる方法を探るため工程が簡略化され、従来の懸濁重合法や押出法による発泡剤を含まない樹脂粒子に後含浸させる方法に比べ生産性の向上及びユーティリティの削減に大きく寄与するといえる。

[0034]

On one hand, thermoplastic resin (A) or with blowing agent (B) mixing time in order to impregnate in time, or foamable thermoplastic resin particle which melt mixing is done child especially is not limited organic compound (C), regards to kneading method description above 1 usually, first and if time when it passes inside extruder should have mixed, but furthermore, after foamable thermoplastic resin particle child forming and under atmospheric pressure, with ambient temperature 2 - 60 minutes, scattering organic compound (C) in resin particle, effect of this invention it becomes more remarkable and is desirable to do.

Regarding to method description above 2 next, under atmospheric pressure or under pressurization closing airtight, with 10 - 100 deg C, in case of stirring apparatus which possesses autoclave or high shear stress even in 2 min ~6 hours, as impregnation time, it is desirable to be 2 - 120 minutes.

[0035]

In addition regarding to this invention, thermoplastic resin (A), blowing agent (B) and after producing foamable resin particle which contains organic compound (C), drying, from foam of uniform cell diameter is acquired excessive organic compound (C) by fact that the volatilization it does.

[0036]

Especially it is not limited as canister which is used for this drying process, with open canister and with pressure reducible vessel and is good whichever.

Especially it is not limited as temperature condition in drying process. It is desirable to be 10 - 50 deg C.

[0037]

this way, until from fact that cell diameter of pre-expanded particle becomes uniform organic compound (C) melt mixing or by impregnating with short time, pre-expanding is done from production of foamable resin particle, greatly be able to shorten ageing time of time namely particle, in addition cell diameter because of uniform surface smoothness and melt adhesiveness or other external appearance of foamed molded article it is possible to improve largely.

In addition this invention melt mixing can point to organic compound (C) when producing thermoplastic resin particle which contains blowing agent, or, in order or after to take method which is impregnated, you can say that step is simplified, contributes to improvement of productivity and the reduction of utilities largely after in comparison with method which is impregnated in resin particle which does not include blowing agent with conventional suspension

【0038】

以上詳述した本発明の製造方法において、その一連の製造工程の一例を第 1 図に示す工程図を基に説明する。

連結管 5 で結ばれた二台よりなるタンデム型押出機の内、第 1 番目の押出機 2 のホッパー 1 に熱可塑性樹脂(A)を供給し、スクリーにより溶融した頃を見計らい 3 及び 4 のラインより発泡剤(B)がポンプにより圧入され、混練性の良好な構造のスクリーで十分に溶融混練される(工程 1)、ここで有機化合物(C)は 3、4 と殆ど同じところにある別の注入口からポンプにより圧入してもよい。

次いで、発泡剤が混練された溶融樹脂は連結管 5 を通り第 2 番目の押出機 6 に移動し発泡剤の混練を継続しながら最適な温度に冷却され多数の細孔を有するダイヘッド 7 より吐出される。

【0039】

吐出された樹脂はダイヘッド 7 と密着されたカッティングボックス 9 内を循環する加熱加圧液中で高速回転するカッターブレード 8 により切断され球形の粒子にされた後、加熱加圧液の過剰なスラリー状で(樹脂粒子/液=1/50~300)攪拌機 17(または 19)、および温度制御のためのジャケットが装着された第 1 圧力容器 16(または第 2 圧力容器 18)に移送される。

この第 1 圧力容器 16(または第 2 圧力容器 18)の底部にはフィルター 20(または 21)が装着されており樹脂粒子と加熱加圧液がここで分離される(工程 2)。

発泡剤を含有した樹脂粒子は圧力容器 16(または 18)に溜められ、設定された温度、圧力下に保持され、残留応力により発生した樹脂粒子内の歪・応力を低減させる。

【0040】

一方、分離された加熱加圧液はバルブ 22(または 23)を通り、圧力容器 16(または 18)内のフィルター 20(または 21)を通過した微小樹脂粒子をフィルター 27 で更に除去された後、常圧循環容器 28 に入り常圧に戻される。

この常圧の液はポンプ 32 により送られ、熱交換器 31 を通過した加熱液により温度制御され、また加圧ポンプ 29 により加圧されて再びカッティ

polymerization method and extrusion .

【0038】

You explain on basis of process diagram which shows one example of theconsecutive production step in Figure 1 above in manufacturing method of this invention whichis detailed.

Among tandem extruder which consist of two which is tied with the connecting pipe 5, it supplies thermoplastic resin (A) to hopper 1 of extruder 2 of the first , it selects time where it melts and with screw blowing agent (B) pressure insertion it is done from line of 3 and 4 by pump , with screw of satisfactory structure of kneading behavior melt mixing is done in satisfactory (step 1), here as for organic compound (C) 3, pressure insertion it is possible to do from another injection aperture which is 4 and mostsame places with pump .

Next, while blowing agent molten resin which kneading is done passing by the connecting pipe 5 and moving to extruder 6 of second and continuing kneading of blowing agent it is cooled by optimum temperature and it discharges from die head 7 which possesses multiple pore .

【0039】

resin which discharges is cut off inside cutting box 9 which sticks die head 7 by cutter blade 8 which high speed rotation is done in heating and pressurizing liquid whichcirculates after making particle of spherical shape , (resin particle /liquid =1/50~300) mixer 17 (Or 19), andis transported to first pressure vessel 16 (Or second pressure vessel 18) where jacket for temperature control ismounted with excessive slurry of heating and pressurizing liquid .

filter 20 (Or 21) is mounted in bottom of this first pressure vessel 16 (Or second pressure vessel 18) and resin particle and heating and pressurizing liquid are separated here (step 2).

resin particle which contains blowing agent in pressure vessel 16 (Or 18) reservoir andothers *, is kept under temperature , pressure which is set decreases strain *stress inside resin particle which occurs due to residual stress .

【0040】

On one hand, heating and pressurizing liquid which is separated passes by valve 22 (Or 23), isreset to ambient pressure resin microparticle which passes filter 20 (Or 21) inside the pressure vessel 16 (Or 18) furthermore after being removed, entering ambient pressure circulating canister 28 with filter 27.

liquid of this ambient pressure is sent by pump 32, temperature control is done by theadding hot liquid which passes heat exchanger 31 , being pressurized in addition by

ングボックス 9 に供給され循環使用される。

加熱加圧液は加圧ポンプ 29 だけでなく圧力調整用液戻しバルブ・ライン 30 により圧力の微調整を行う。

【0041】

また、圧力容器 16(または 18)に貯蔵された樹脂粒子はバルブ 10 及びバルブ 22 を閉じて[その際、圧力調整用バルブ 12(または 14)は開放して圧力を保持する。]、循環される加熱加圧液から分離された後、ジャケット内に通された温水、冷却水、またはチラー水により徐冷される。

【0042】

次に、発泡剤を含有した樹脂粒子が常圧で発泡しない温度まで冷却された時点で圧力抜きバルブ 13(または 15)を開け[この際、バルブ 12(または 14)は閉じる]圧力容器内の圧力を常圧に戻した後、所定の温度に設定させ熟成工程にはいる。

【0043】

常圧下、所定の温度及び時間の熟成処理が終了してから発泡性樹脂粒子排出バルブ 24(または 25)を開け樹脂粒子と液の混合物をサンプル取り出し容器 26 に排出させる。

[空になった圧力容器 16(または 18)は温水が満たされ、所定の圧力に加圧されて待機状態に入る。]次いで、乾燥して目的とする発泡性熱可塑性樹脂粒子が得られる。

【0044】

また、押出機 2 において有機化合物(C)の圧入を行っていない場合は、容器 26 に排出後、得られた発泡性樹脂粒子を過剰の有機化合物(C)で満たされた攪拌機付き開放容器に入れて攪拌させ、含浸後、得られた粒子を乾燥して目的とする発泡性熱可塑性樹脂粒子が得られる。

【0045】

さらに、本発明により得られる改質された熱可塑性樹脂粒子表面に予備発泡時におけるブロッキング防止剤等の公知の各種改質剤、成形時における成形サイクル向上剤、帯電防止剤等の公知の各種改質剤を塗布させてもよい。

pressurizing pump 29, is supplied by cutting box 9 again and recycle is done.

heating and pressurizing liquid does fine adjustment of pressure with liquid resetting valve *line 30 for pressure adjustment not only a pressurizing pump 29.

【0041】

In addition, resin particle which is stored in pressure vessel 16 (Or 18) closing the valve 10 and valve 22, gradual cooling is done [That time, valve 12 (Or 14) for pressure adjustment opening, keeps pressure .], after being separated from heating and pressurizing liquid which circulates, by warm water , cooling water , or chiller water which passes into jacket .

【0042】

Next, resin particle which contains blowing agent being ambient pressure , to temperature which does not foam you open pressure pulling out valve 13 (Or 15) with the time point which was cooled and after resetting pressure inside [At time of this , valve 12 (Or 14) closes] pressure vessel to ambient pressure , setting to predetermined temperature , you enter into ageing step .

【0043】

After under ambient pressure , ageing of predetermined temperature and time ending, foamable resin particle discharge valve 24 (Or 25) is opened and blend of resin particle and liquid is discharged in the sample removing canister 26.

[pressure vessel 16 (Or 18) which has become sky is filled up, warm water is pressurized by predetermined pressure and enters into waiting state .] Next, drying, foamable thermoplastic resin particle child which it makes objective is acquired.

【0044】

In addition, when pressure insertion of organic compound (C) is not done in extruder 2, after discharging, inserting in mixer-equipped open canister which is filled up foamable resin particle which is acquired with organic compound (C) of excess in the canister 26, agitating, after impregnating, drying particle which it acquires, foamable thermoplastic resin particle child which it makes objective is acquired.

【0045】

Furthermore, application it is possible to do various modifier of molding cycle improver , antistatic agent or other public knowledge at various modifier , formation times of antiblocking agent or other public knowledge at time of pre-expanding in thermoplastic resin particle surface which is acquired by this invention and is improved.

[0046]

本発明の熱可塑性樹脂粒子から成形体を得る迄の工程は、通常行われている方法でよく、特に限定されるものではないが、例えば、予じめ 85~110 deg C の水蒸気を当ててかさ倍率 20~100 倍に加熱発泡し予備発泡粒子とし(予備発泡行程)、該予備発泡粒子を大気にさらし、空気を粒子内に浸透させかつ粒子に付着した水分を除去し(熟成工程)、次いでこの熟成工程を経た予備発泡粒子を小さな孔やスリットが設けられている閉鎖金型の型内に充填し、更に水蒸気で加熱再発泡することにより、個々の粒子を融着一体化した成形体とする方法を挙げることができる。

[0047]

このようにして作られた発泡成形体は各種緩衝材、断熱材、包装容器等に利用できる。

[0048]

【実施例】

以下に実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

ポリスチレン 100 部を第 1 段押出機と第 2 段押出機とからなるタンデム型押出機のホッパーより供給して押出し、次いでブタン 6.5 重量部を第 1 段押出機後半の注入口より供給、更に、メチルアルコール 0.9 重量部を発泡剤注入口とほとんど同じところにある別の注入口より供給し、第 1 段押出機及び第 2 段押出機でポリスチレンとブタン及びメチルアルコールとを熔融混練した。

この時、樹脂温度は 200 deg C、樹脂圧力は 100 Kg/cm²を示した。

[0049]

熔融混練した樹脂を、第 2 段押出機のダイヘッド(押出孔 0.6mm φ × 70 個)を通して、65 deg C、15kg/cm²の加熱加圧水で満たされたカッティングボックスの中に 30kg/hr の割合で押し出し、直ちにカッターで水中カットし、約 1.0mm の粒子を得た。

[0050]

生成した粒子をカッティングボックスから加熱加圧液と一緒に配管を通して、内部に攪拌機を持ち、外部には加熱・冷却用のジャケットが取り付け

[0046]

Until molded article is obtained from thermoplastic resin particle of this invention, it is not something step may be method which usually is done, especially is limited. Applying water vapor of for example beforehand 85~110 deg C, hot foaming it does in umbrella magnification 20~100 times and makes pre-expanded particle and (pre-expanding distance), it exposes said pre-expanded particle to atmosphere, permeates air into particle and and it removes moisture which deposits in particle and (ageing step), pre-expanded particle which next passes this ageing step it is filled in small hole and closed die forging of closed die where slit is provided, Furthermore method which is made molded article which individual particle melt adhesion is unified can be listed by heating recurrence bubbled with water vapor.

[0047]

this requiring, it can utilize foamed molded article which was made in various shock absorber, thermal insulating material, packing container etc.

[0048]

[Working Example (s)]

You list Working Example and Comparative Example below and list, explain this invention concretely.

Working Example 1

Supplying polystyrene 100 parts from hopper of tandem extruder which consists of the first step extruder and second step extruder extrusion, next butane 6.5 parts by weight from injection aperture of the first step extruder last half supply, furthermore, methyl alcohol 0.9 parts by weight it supplied from another injection aperture which to blowing agent injection aperture and most same places is, melt mixing did polystyrene and butane and methyl alcohol with first step extruder and second step extruder.

At time of this, as for resin temperature as for 200 deg C, resin pressure 100 Kg/cm² were shown.

[0049]

In cutting box which is filled up with heating and pressurizing water of 65 deg C, 15kg/cm² the resin which melt mixing is done, through die head (extrusion hole 0.6mm diameter X 70) of second step extruder, a ratio of 30 kg/h extrusion, underwater it cut off at once with the cutter, acquired particle of approximately 1.0 mm.

[0050]

After being separated from pipe of heating and pressurizing liquid which in interior you could install jacket for heating & cooling in outside with mixer, from cutting box in heating

けられた、耐圧 25Kg/cm² の耐圧容器に導き、バルブにより循環される加熱加圧液の配管から切り離された後、ジャケットに冷却水を通水して 15Kg/cm² 加圧下、30 deg C まで冷却する。

その後常圧に戻し、30 分間ホールドし、過剰のメチルアルコールを逸散させた後、粒子を系外へ取り出し、遠心脱水機で脱水・乾燥し、発泡性ポリスチレン樹脂粒子を得た。

[0051]

こうして得られた粒子は、ブタン含有量は 5.8 重量%であり、メチルアルコール含有量は 0.8 重量%であった。

この樹脂粒子にステアリン酸亜鉛をコーティングした後、水蒸気で加熱し、かさ倍率 60 倍の予備発泡粒子とし、約一昼夜熟成後予備発泡粒子のセル径を測定したところ 150~180 μm と均一なものが得られた。

また、この予備発泡粒子を密閉金型に充填し、水蒸気で加熱して溶融・圧着させ横 290×長さ 490×厚さ 25(mm)の発泡成形体を得、この成形品の表面平滑性と発泡粒子の融着率を測定した。

[0052]

発泡性粒子、予備発泡粒子および成形品の性状を表-2 に示す。

尚、性状は以下の方法で測定または評価した。

・発泡性粒子の平均粒子径:100 個の発泡性粒子の粒子径をダイヤルゲージで測定し、その平均値を求めた。

・発泡性粒子の発泡剤及び発泡助剤、極性基を有する有機化合物の含有量:ガスクロマトグラフィーにて測定した。

・発泡倍率 :ゲージ圧 1kg/cm² のスチームで加熱して嵩倍率約 60 倍の予備発泡粒子を得た。

・発泡粒子のセル径 :上記と同様に発泡させた発泡粒子 10 個の切断面を 50 倍の実体顕微鏡写真にとり、そのセルの径を測定し、範囲を求めた。

・発泡粒子セルの均一性 :上記と同様にして 50 倍の実体顕微鏡写真にとり、セルの均一性を目視にて判定評価した。

and pressurizing liquid and simultaneous through the pipe , leads particle which it forms to pressure resistant vessel of pressure resistance 25Kg/cm², circulates by valve , passed water doing cooling water in jacket , under 15 Kg/cm² pressurizing, It cools to 30 deg C.

After that you reset to ambient pressure , 30 min hold did, methyl alcohol of the excess after Hayaru scattering, you removed particle to outside the system , the dehydration * dried with spin drying machine , acquired foamable polystyrene resin fat particle .

[0051]

In this way, as for particle which is acquired, as for butane content with 5.8 weight %, as for methyl alcohol content they were 0.8 weight %.

In this resin particle coating after doing zinc stearate , it heated with the water vapor , made pre-expanded particle of bulk multiple 60 times , after approximately whole day and night maturing when cell diameter of pre-expanded particle was measured 150 - 180; μm and uniform ones acquired.

In addition, in airtightness die it was filled, with water vapor heated melting & pressure bonding doing this pre-expanded particle , foamed molded article of side 290 X length 490 X thickness 25 (mm) it obtained, surface smoothness of this molded article and melt adhesion of the foam particle measured.

[0052]

properties of foamability particle , pre-expanded particle and molded article is shown in Table 2 .

Furthermore as for properties it measured or appraised with method below, or.

* average particle diameter :100 of foamability particle particle diameter of foamability particle was measured with dial gauge , average was sought.

* It measured with blowing agent of foamability particle and content : [gasukuromatogurafii] of the organic compound which possesses foaming aid , polar group .

* Heating with steam of foamed expansion ratio :gauge pressure 1kg/cm², it acquired pre-expanded particle of the bulk expansion ratio approximately 60 times .

* foam particle 10 which foams in same way as cell diameter : description above of foam particle cross-section was taken in stereomicroscope photograph of 50 times , diameter of cell was measured, range was sought.

* You took in stereomicroscope photograph of 50 times to similar to uniformity : description above of foam particle cell , with visual it decided appraised uniformity of cell .

【0053】

・成形品外観 : 成形品表面の空隙の発生状態を目視により判定した。

◎:殆ど発生しない。

○:極微量発生するが、実用上問題ない。

×:空隙の発生が目立つ。

【0054】

・融着率 : 発泡成形体(板状成形品)を中心部で折って破断し、この破断面にある粒子の全ての数と粒子内部で破断された数を計測し、以下の式で算出した値。

$(\text{粒子内部で破断された数}) / (\text{破断面にある全ての粒子の数}) \times 100$

【0055】

実施例 2

実施例 1

と同様の方法によりポリスチレン樹脂 100 部、ブタン 5.5 部、メチルアルコール 0.5 部そしてトルエン 1 部を押出溶融混練して発泡性樹脂粒子を得、同様にして予備発泡粒子、発泡成形体を作り、セル径と成形品の平滑性、発泡粒子の融着率を測定した。

発泡性粒子、予備発泡粒子および成形品の性状を表-2 に示す。

【0056】

実施例 3

ポリスチレン 100 部を第 1 段押出機と第 2 段押出機とからなるタンデム型押出機のホッパーより供給して押し出し、次いでブタン 6.5 重量部を第 1 段押出機後半の注入口より供給し、第 1 段押出機及び第 2 段押出機でポリスチレンとブタンとを溶融混練した。

この時、樹脂温度は 200 deg C、樹脂圧力は 12 0Kg/cm²を示した。

【0057】

溶融混練した樹脂を、第 2 段押出機のダイヘッド(押出孔 0.6mmφ × 70 個)を通して、70 deg C、12kg/cm² の加熱加圧水で満たされたカッターボックスの中に 30kg/hr の割合で押し出し、直ちにカッターで水中カットし、約 1.1mm の粒子を得た。

[0053]

* occurrence state of empty gap of appearance of molded article : surface of molded article was decided with visual .

*: it does not occur almost.

0: extremely minute amount it occurs, but in regard to utility there is not a problem .

Occurrence of X : empty gap is conspicuous.

[0054]

* Snapping melt adhesion : foamed molded article (platelet molded article) with central portion , value where it broke, measured quantity of all of particle which is this fracture surface , and a quantity which is broken with particle interior calculated with formula below.

$(\text{A quantity which is broken with particle interior }) / (\text{Quantity of all particle which is fracture surface }) \times 100$

[0055]

Working Example 2

Working Example 1

extrusion melt mixing doing polystyrene resin 100 parts , butane 5.5 part , methyl alcohol 0.5 part and toluene 1 part with with similar method , you obtained foamable resin particle , you made pre-expanded particle , foamed molded article to similar, measured the melt adhesion of smoothness , foam particle of cell diameter and molded article .

properties of foamability particle , pre-expanded particle and molded article is shown in Table 2 .

[0056]

Working Example 3

Supplying polystyrene 100 parts from hopper of tandem extruder which consists of the first step extruder and second step extruder extrusion , it supplied butane 6.5 parts by weight next from the injection aperture of first step extruder last half , melt mixing did polystyrene and butane with the first step extruder and second step extruder .

At time of this , as for resin temperature as for 200 deg C, resin pressure 120 Kg/cm^{>2} were shown.</sup>

[0057]

In cutter box which is filled up with heating and pressurizing water of 70 deg C, 12kg/cm^{>2} the resin which melt mixing is done, through die head (extrusion hole 0.6mm diameter X 70) of second step extruder , a ratio of 30 kg/h extrusion , underwater it cut off at once with the cutter , acquired particle of approximately 1.1 mm .</sup>

[0058]

生成した粒子を、30 deg C まで冷却し、常圧に戻し、粒子を系外へ取り出し、遠心脱水機で脱水後、得られた粒子を、40 deg C に保持された粒子重量に対し100重量部の過剰のメチルアルコールで満たされた回転攪拌機付きの開放容器中に入れて2時間、攪拌させることにより、メタノールを含浸させた。

次いで、過剰のメチルアルコールを除去し、その後、内容物を抜き出し、45 deg C で20分間処理する事により乾燥した発泡性ポリスチレン樹脂粒子を得た。

[0059]

こうして得られた粒子は、ブタン含有量は5.8重量%であり、メチルアルコール含有量は1.3重量%であった。

その後、実施例1と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得、セル径と成形品の平滑性、発泡粒子の融着率を測定した。

発泡性粒子、予備発泡粒子および成形品の性状を表-4に示す。

発泡剤の樹脂への微分散性が良好なため、発泡粒子のセル径も150~180 μ m と均一なものが得られ、融着率が高く成形品外観も良好なものであった。

[0060]

実施例 4

ポリスチレン 100 部を第 1 段押出機と第 2 段押出機とからなるタンデム型押出機のホッパーより供給して押し出し、次いでブタン 5.5 重量部を第 1 段押出機後半の注入口より供給、更に、トルエン 1 重量部を発泡剤注入口とほとんど同じところにある別の注入口より供給し、第 1 段押出機及び第 2 段押出機でポリスチレンとブタン及びトルエンとを熔融混練した。

この時、樹脂温度は 190 deg C、樹脂圧力は 90 Kg/cm²を示した。

[0061]

熔融混練した樹脂を、第 2 段押出機のダイヘッド(押出孔 0.5mm ϕ × 110 個)を通して、60 deg C、13Kg/cm² の加熱加圧水で満たされたカッターボックスの中に 30kg/hr の割合で押し出し、直ちにカッターで水中カットし、約 0.8mm の粒子を得た。

[0058]

It cooled particle which it forms, to 30 deg C, reset to ambient pressure, removed particle to outside the system, inserting in rotary mixer equipped open canister which is filled up with methyl alcohol of excess of 100 parts by weight, after the dehydration, particle which is acquired, vis-a-vis particle weight which is kept in 40 deg C with spin drying machine it impregnated methanol 2 hours, by agitating.

Next, methyl alcohol of excess was removed, foamable polystyrene resin fat particle which is dried after that, contents by 20 min treating with extract and 45 deg C was acquired.

[0059]

In this way, as for particle which is acquired, as for butane content with 5.8 weight %, as for methyl alcohol content they were 1.3 wt%.

After that, pre-expanded particle and foamed molded article were obtained to similar to the Working Example 1, melt adhesion of smoothness, foam particle of cell diameter and molded article was measured.

properties of foamability particle, pre-expanded particle and molded article chart - is shown in 4.

Because microdispersibility to resin of blowing agent is satisfactory, 150-180 μ m and uniform ones are acquired also cell diameter of foam particle, melt adhesion is high appearance of molded article satisfactory ones.

[0060]

Working Example 4

Supplying polystyrene 100 parts from hopper of tandem extruder which consists of the first step extruder and second step extruder extrusion, next butane 5.5 parts by weight from injection aperture of the first step extruder last half supply, furthermore, toluene 1 part by weight it supplied from another injection aperture which to blowing agent injection aperture and most same places is, melt mixing did polystyrene and butane and toluene with first step extruder and second step extruder.

At time of this, as for resin temperature as for 190 deg C, resin pressure 90 Kg/cm² were shown.

[0061]

In cutter box which is filled up with heating and pressurizing water of 60 deg C, 13Kg/cm² the resin which melt mixing is done, through die head (extrusion hole 0.5mm diameter X 110) of second step extruder, a ratio of 30 kg/h extrusion, underwater it cut off at once with the cutter, acquired particle of approximately 0.8 mm.

【0062】

生成した粒子を 30 deg C まで冷却し、常圧に戻し、粒子を系外へ取り出し、遠心脱水機で脱水後、得られた粒子を、30 deg C に保持された粒子重量に対し 100 重量部のメチルアルコールとアセトンとの等量混合溶液で満たされた混合攪拌機付きの密閉容器中に入れて 1 時間、攪拌させることにより、混合溶液を含浸させた。

次いで、過剰の混合溶液をを除去し、その後、内容物を抜き出し、40 deg C で 1 時間、処理することにより、乾燥した発泡性ポリスチレン樹脂粒子を得た。

【0063】

こうして得られた粒子は、ブタン含有量は 4.7 重量%、トルエン含有量は 0.9 重量%であり、メチルアルコールとアセトンの含有量はそれぞれ 0.4、0.3 重量%であった。

その後、実施例 1 と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得、成形品の平滑性、発泡粒子の融着率を測定した。

発泡性粒子、予備発泡粒子および成形品の性状を表-4 に示す。

セル径は 130~150 μ m と均一なものが得られ、成形品外観も良好なものであった。

【0064】

実施例 5

実施例 3

と同様にポリスチレン樹脂とブタンとを溶融混練して得られた発泡性ポリスチレン樹脂粒子 100 部とメチルアルコール 1 部とをヘンシェルミキサーに入れ 40 deg C で 1 時間攪拌加温処理した後、脱溶剤・乾燥して実施例 1 と同様にして発泡成形体を得、予備発泡粒子のセル径と成形品の平滑性と発泡粒子の融着率を測定した。

発泡性粒子、予備発泡粒子および成形品の性状を表-4 に示す。

【0065】

比較例 1

押出機にメチルアルコールを供給しない以外は、実施例 1 と同様にして、発泡性ポリスチレン樹脂粒子を得た。

【0062】

It cooled particle which it forms to 30 deg C, reset to ambient pressure, removed particle to outside the system, inserting in mixer equipped enclosure which is filled up with equivalent mixed solution of methyl alcohol and acetone of 100 parts by weight, after the dehydration, particle which is acquired, vis-a-vis particle weight which is kept in 30 deg C with spin drying machine it impregnated mixed solution 1 hour, by agitating.

Next, mixed solution of excess was removed, foamable polystyrene resin fat particle which is dried after that, contents by 1 hour, treating with extract and 40 deg C, was acquired.

【0063】

In this way, as for particle which is acquired, as for butane content as for 4.7 weight %, toluene content with 0.9 weight %, as for content of methyl alcohol and the acetone they were 0.40.3 wt% respectively.

After that, pre-expanded particle and foamed molded article were obtained to similar to the Working Example 1, melt adhesion of smoothness, foam particle of molded article was measured.

properties of foamability particle, pre-expanded particle and molded article chart - is shown in 4.

cell diameter to be acquired 130 - 150 μ m and uniform ones, appearance of molded article satisfactory ones.

【0064】

Working Example 5

Working Example 3

With melt mixing doing polystyrene resin and butane in same way, you inserted foamable polystyrene resin fat particle 100 parts and methyl alcohol 1 part which it acquires in the Henschel mixer and after 1 hour churning heating treating with 40 deg C, the solvent removal * drying, you obtained foamed molded article to similar to Working Example 1, measured cell diameter of pre-expanded particle and smoothness of molded article and melt adhesion of the foam particle.

properties of foamability particle, pre-expanded particle and molded article chart - is shown in 4.

【0065】

Comparative Example 1

Other than supplying methyl alcohol to extruder, foamable polystyrene resin fat particle was acquired to similar to Working Example 1.

次いで、実施例 1 と同様にして発泡成形体を得、予備発泡粒子のセル径と成形品の平滑性と発泡粒子の融着率を測定した。

発泡性粒子、予備発泡粒子および成形品の性状を表-6 に示す。

【0066】

得られた粒子は、粒子内のブタンの微分散性が良くなく、予備発泡粒子のセル径は 30~120 μ m と不均一なものであった。

また、成形品外観も不良であった。

【0067】

比較例 2

押出機にメチルアルコールを供給しない以外は、実施例 2 と同様にして、発泡性ポリスチレン樹脂粒子を得た。

次いで、実施例 2 と同様にして発泡成形体を得、予備発泡粒子のセル径と成形品の平滑性と発泡粒子の融着率を測定した。

発泡性粒子、予備発泡粒子および成形品の性状を表-6 に示す。

【0068】

得られた粒子は、発泡性を助長するトルエンが混練されているにも拘らず予備発泡粒子のセル径は、60~150 μ m と不均一なものであった。

また、成形品外観は良くなかった。

【0069】

比較例 3

ポリスチレン 100 部を第 1 段押出機と第 2 段押出機とからなるタンデム型押出機のホッパーより供給して押し出し、次いでブタン 6.5 重量部を第 1 段押出機後半の注入口より供給し、第 1 段押出機及び第 2 段押出機でポリスチレンとブタン及びメチルアルコールとを熔融混練した。

この時、樹脂温度は 200 deg C、樹脂圧力は 120 Kg/cm² を示した。

【0070】

熔融混練した樹脂を、第 2 段押出機のダイヘッド(押出孔 0.6mm ϕ × 70 個)を通して、65 deg C、15kg/cm² の加熱加圧水で満たされたカッティングボックスの中に 30kg/hr の割合で押し出し、

Next, foamed molded article was obtained to similar to Working Example 1, cell diameter of the pre-expanded particle and smoothness of molded article and melt adhesion of foam particle were measured.

properties of foamability particle, pre-expanded particle and molded article chart - is shown in 6.

[0066]

As for particle which it acquires, microdispersibility of butane inside the particle not to be good, as for cell diameter of pre-expanded particle 30 - 120; μ m and nonuniform ones.

In addition, also appearance of molded article was defect.

[0067]

Comparative Example 2

Other than supplying methyl alcohol to extruder, foamable polystyrene resin particle was acquired to similar to Working Example 2.

Next, foamed molded article was obtained to similar to Working Example 2, cell diameter of the pre-expanded particle and smoothness of molded article and melt adhesion of foam particle were measured.

properties of foamability particle, pre-expanded particle and molded article chart - is shown in 6.

[0068]

As for particle which it acquires, assist is done toluene which kneading has been done foamability of in spite as for cell diameter of the pre-expanded particle, 60 - 150; μ m and nonuniform ones.

In addition, as for appearance of molded article without being good.

[0069]

Comparative Example 3

Supplying polystyrene 100 parts from hopper of tandem extruder which consists of the first step extruder and second step extruder extrusion, it supplied butane 6.5 parts by weight next from the injection aperture of first step extruder last half, melt mixing did polystyrene and butane and the methyl alcohol with first step extruder and second step extruder.

At time of this, as for resin temperature as for 200 deg C, resin pressure 120 Kg/cm² were shown.

[0070]

In cutting box which is filled up with heating and pressurizing water of 65 deg C, 15kg/cm² the resin which melt mixing is done, through die head (extrusion hole 0.6mm diameter X 70) of second step extruder, a ratio of 30 kg/h

直ちにカッターで水中カットし、約 1.0mm の粒子を得た。

[0071]

生成した粒子をカッティングボックスから加熱加圧液と一緒に配管を通して、内部に攪拌機を持ち、外部には加熱・冷却用のジャケットが取り付けられた、耐圧 25Kg/cm² の耐圧容器に導き、バルブにより循環される加熱加圧液の配管から切り離された後、ジャケットに冷却水を通水して 15Kg/cm² 加圧下、65 deg C から 30 deg C まで 58 分間で冷却し(冷却速度 0.6 deg C/分)で常圧に戻し粒子を系外へ取り出し、遠心脱水機で脱水・乾燥し、発泡性ポリスチレン樹脂粒子を得た。

次いで、実施例 1 と同様にして発泡成形体を得、予備発泡粒子のセル径と成形品の平滑性と発泡粒子の融着率を測定した。

発泡性粒子、予備発泡粒子および成形品の性状を表-6 に示す。

[0072]

また、得られた粒子は、予備発泡粒子のセル径は、50~160 μm と不均一なものであった。

また、成形品外観は良くなかった。

[0073]

実施例 6

スチレン・メタクリル酸共重合樹脂(スチレン/メタクリル酸=90/10)100 部を二軸押出機のホッパーより供給して押出し、次いでペンタン 7 重量部を押出機の途中部分の注入口より供給、更に、メチルアルコール 0.5 重量部を発泡剤注入口とほとんど同じところにある別の注入口より供給し、共重合樹脂とペンタン及びメチルアルコールとを溶融混練した。

この時、樹脂温度は 220 deg C、樹脂圧力は 10 0Kg/cm² を示した。

[0074]

溶融混練した樹脂を、押出機の先端に取り付けられたダイヘッド(押出孔 0.6mm φ × 70 個)を通して、80 deg C、5kg/cm² の加熱加圧水で満たされたカッターボックスの中に 30kg/hr の割合で押出し、直ちにカッターで水中カットし、約 1.0mm の粒子を得た。

extrusion , underwater it cut off at once with the cutter , acquired particle of approximately 1.0 mm .

[0071]

After being separated from pipe of heating and pressurizing liquid which in interior you could install jacket for heating & cooling in outside with mixer , from cutting box in heating and pressurizing liquid and simultaneous through the pipe , leads particle which it forms to pressure resistant vessel of pressure resistance 25Kg/cm² , circulates by valve , passed water doing cooling water in jacket , under 15 Kg/cm² pressurizing, From 65 deg C to 30 deg C it cooled with 58 min and (cooling rate 0.6deg C per minute) * reset to ambient pressure and removed particle to outside the system , dehydration * dried with the spin drying machine , acquired foamable polystyrene resin fat particle .

Next, foamed molded article was obtained to similar to Working Example 1, cell diameter of the pre-expanded particle and smoothness of molded article and melt adhesion of foam particle were measured.

properties of foamability particle , pre-expanded particle and molded article chart - is shown in 6.

[0072]

In addition, as for particle which is acquired, as for cell diameter of pre-expanded particle , 50 - 160 μm and nonuniform ones.

In addition, as for appearance of molded article without being good.

[0073]

Working Example 6

styrene *methacrylic acid copolymer resin (styrene /methacrylic acid =90/10) supplying 100 parts from hopper of twin screw extruder , the extrusion , next pentane 7parts by weight from injection aperture of midway portion of extruder supply , furthermore, methyl alcohol 0.5parts by weight it supplied from another injection aperture which to the blowing agent injection aperture and most same places is, melt mixing did copolymer resin and pentane and methyl alcohol .

At time of this , as for resin temperature as for 220 deg C, resin pressure 100 Kg/cm² were shown.

[0074]

Through die head (extrusion hole 0.6mm diameter X 70) which can install resin which melt mixing in cutter box which is filled up with heating and pressurizing water of 80 deg C, 5kg/cm² is done, in end of extruder , at ratio of 30 kg/h extrusion , underwater it cut off at once with cutter , acquired particle of approximately 1.0 mm .

[0075]

生成した粒子を、40 deg C まで冷却し、常圧に戻し、30 分間ホールドし、過剰のメチルアルコールを逸散させた後、粒子を系外へ取り出し、遠心脱水機で脱水・乾燥し、発泡性スチレン-メタクリル酸共重合樹脂粒子を得た。

[0076]

こうして得られた粒子は、ペンタン含有量は 6.3 重量%であり、メチルアルコール含有量は 0.4%であった。

その後、実施例 1 と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得、セル径と成形品の平滑性、発泡粒子の融着率を測定した。

発泡性粒子、予備発泡粒子および成形品の性状を表-8 に示す。

[0077]

実施例 7

ポリプロピレン樹脂(UBE ポリプロ YK121:宇部興産社製)100 部をタンデム型押出機のホッパーより供給して押出し、次いでペンタン 4.5 重量部を押出機の途中部分の注入口より供給、更に、メチルアルコール 0.8 重量部を発泡剤注入口とほとんど同じところにある別の注入口より供給し、樹脂とペンタン及びメチルアルコールとを溶融混練した。

この時、樹脂温度は 240 deg C、樹脂圧力は 15 0Kg/cm²を示した。

溶融混練した樹脂を、押出機の先端に取り付けられたダイヘッド(押出孔 0.6mm φ × 70 個)を通して、80 deg C、12Kg/cm² の加熱加圧水で満たされたカッターボックスの中に 25Kg/hr の割合で押出し、直ちにカッターで水中カットし、約 1.2 mm の粒子を得た。

生成した粒子を、40 deg C まで冷却し、常圧に戻し 30 分間ホールドし、過剰のメチルアルコールを逸散させた後、粒子を系外へ取り出し、遠心脱水機で脱水・乾燥し、発泡性ポリプロピレン樹脂粒子を得た。

こうして得られた粒子は、ペンタン含有量は 3.7%であり、メチルアルコール含有量は 0.5%であった。

その後、実施例 1 と同様にして(但し、水蒸気の圧力はポリスチレン樹脂より高め)予備発泡粒子及び発泡成形体を得、セル径と成形品の

[0075]

It cooled particle which it forms, to 40 deg C, reset to ambient pressure ,30 min hold did, methyl alcohol of excess after Hayaru scattering, it removed particle to outside the system , dehydration * dried with spin drying machine ,acquired foamability styrene -methacrylic acid copolymer resin particle .

[0076]

In this way, as for particle which is acquired, as for pentane content with 6.3 wt% , as for methyl alcohol content it was 0.4%.

After that, pre-expanded particle and foamed molded article were obtained to similar to the Working Example 1, melt adhesion of smoothness , foam particle of cell diameter and molded article was measured.

properties of foamability particle , pre-expanded particle and molded article chart - is shown in 8.

[0077]

Working Example 7

polypropylene resin (UBEPolypro YK121:Ube Industries Ltd. (DB 69-056-0008) supplied) supplying 100 parts from hopper of tandem extruder , the extrusion , next pentane 4.5 parts by weight from injection aperture of midway portion of extruder supply, furthermore, methyl alcohol 0.8 parts by weight it supplied from another injection aperture which to the blowing agent injection aperture and most same places is, melt mixing did resin and pentane and methyl alcohol .

At time of this , as for resin temperature as for 240 deg C, resin pressure 150 Kg/cm² were shown.

Through die head (extrusion hole 0.6mm diameter X 70) which can install resin which melt mixing in cutter box which is filled up with heating and pressurizing water of 80 deg C, 12Kg/cm² is done, in end of extruder , at ratio of 25 kg/hr extrusion , underwater it cut off at once with cutter , acquired particle of approximately 1.2 mm .

It cooled particle which it forms, to 40 deg C, reset to ambient pressure and 30 min hold did, methyl alcohol of excess after Hayaru scattering, it removed particle to outside the system , dehydration * dried with spin drying machine ,acquired foamable polypropylene resin particle .

In this way, as for particle which is acquired, as for pentane content with 3.7%, as for methyl alcohol content it was 0.5%.

After that, (However, as for pressure of water vapor from polystyrene resin with raising) pre-expanded particle and foamed molded article were obtained to similar to the

平滑性、発泡粒子の融着率を測定した。

発泡性粒子、予備発泡粒子および成形品の性状を表-8に示す。

【0078】

比較例 4

押出機にメチルアルコールを供給しない以外は、実施例 6 と同様にして、発泡性スチレン-メタクリル酸共重合樹脂粒子を得た。

その後、実施例 6 と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得、セル径と成形品の平滑性、発泡粒子の融着率を測定した。

発泡性粒子、予備発泡粒子および成形品の性状を表-8に示す。

【0079】

得られた粒子は、粒子内のペンタンの微分散性が良くなく、予備発泡粒子のセル径は 20~200 μ m と不均一なものであった。

また、成形品外観も不良で、融着率は 40%であった。

【0080】

比較例 5

押出機にメチルアルコールを供給しない以外は、実施例 7 と同様にして、発泡性ポリプロピレン樹脂粒子を得た。

その後、実施例 7 と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得、セル径と成形品の平滑性、発泡粒子の融着率を測定した。

発泡性粒子、予備発泡粒子および成形品の性状を表-8に示す。

【0081】

こうして得られた粒子は、粒子内のペンタンの微分散性が良くなく、予備発泡粒子のセル径は 30~500 μ m と不均一なものであった。

また、成形品外観も不良で、融着率は 20%であった。

【0082】

尚、上記の実施例 1~7 と比較例 1~5 の発泡性熱可塑性樹脂粒子の組成を表-1、表-3、表-5、表-7に示す。

Working Example 1, melt adhesion of smoothness, foam particle of cell diameter and molded article was measured.

properties of foamability particle, pre-expanded particle and molded article chart - is shown in 8.

[0078]

Comparative Example 4

Other than supplying methyl alcohol to extruder, foamability styrene-methacrylic acid copolymer resin particle was acquired to similar to Working Example 6.

After that, pre-expanded particle and foamed molded article were obtained to similar to the Working Example 6, melt adhesion of smoothness, foam particle of cell diameter and molded article was measured.

properties of foamability particle, pre-expanded particle and molded article chart - is shown in 8.

[0079]

As for particle which it acquires, microdispersibility of pentane inside the particle not to be good, as for cell diameter of pre-expanded particle 20 - 200; μ m and nonuniform ones.

In addition, appearance of molded article with defect, melt adhesion was 40%.

[0080]

Comparative Example 5

Other than supplying methyl alcohol to extruder, foamable polypropylene resin particle was acquired to similar to Working Example 7.

After that, pre-expanded particle and foamed molded article were obtained to similar to the Working Example 7, melt adhesion of smoothness, foam particle of cell diameter and molded article was measured.

properties of foamability particle, pre-expanded particle and molded article chart - is shown in 8.

[0081]

In this way, as for particle which is acquired, microdispersibility of the pentane inside particle not to be good, as for cell diameter of pre-expanded particle 30 - 500; μ m and nonuniform ones.

In addition, appearance of molded article with defect, melt adhesion was 20%.

[0082]

Furthermore above-mentioned Working Example 1~7 and composition of foamable thermoplastic resin particle child of Comparative Example 1~5 Table 1, Table 3, chart - 5, chart - are shown in 7.

are shown in 7.

【0083】

[0083]

【表 1】

[Table 1]

表- 1

	項 目	実施例 1	実施例 2
組 成	ポリスチレン (部)	1 0 0	1 0 0
	ブタン (部)	6. 5	5. 5
	ペンタン (部)	—	—
	トルエン (部)	—	1. 0
	メチルアルコール (部)	0. 9	0. 5
	アセトン (部)	—	—
製 造 条 件	押出機	タンデム型	タンデム型
	樹脂温度 (℃)	2 0 0	2 0 0
	樹脂圧力 (Kg/cm ²)	1 0 0	1 0 0
	押出機の押出量 (Kg/Hr)	3 0	3 0
	ダイスノズル孔径 (mm)	0. 6	0. 6
	ダイスノズル孔数 (個)	7 0	7 0
	加熱加圧水温度 (℃)	6 5	6 5
	加熱加圧水圧力 (Kg/cm ²)	1 5	1 5
	冷却温度 (℃)	3 0	3 0
	ホールド時間 (min)	3 0	3 0
	含浸／溶融混練法	溶融混練	溶融混練

【0084】

[0084]

【表 2】

[Table 2]

表－ 2

項 目	実施例 1	実施例 2
発泡性粒子の平均粒子径(mm)	1. 0	1. 0
発泡性粒子の含有量		
ブタン (%)	5. 8	4. 8
ペンタン (%)	—	—
メチルアルコール (%)	0. 8	0. 9
トルエン (%)	—	0. 4
発泡倍率 (倍)	6 0	6 0
発泡粒子のセル径 (μm)	150~180	130~150
発泡粒子セルの均一性	均一	均一
成形品外観	◎	◎
融着率 (%)	1 0 0	1 0 0

【0085】

[0085]

【表 3】

[Table 3]

表-3

	項 目	実施例3	実施例4	実施例5
組 成	ポリスチレン (部)	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	ブタン (部)	6. 5	5. 5	6. 5
	トルエン (部)	—	1. 0	—
	メチルアルコール (部)	1 0 0	5 0	1. 0
	アセトン (部)	—	5 0	—
製 造 条 件	押出機	タンデム型	タンデム型	タンデム型
	樹脂温度 (°C)	2 0 0	1 9 0	2 0 0
	樹脂圧力 (Kg/cm ²)	1 2 0	9 0	1 2 0
	押出機の押出量 (Kg/Hr)	3 0	3 0	3 0
	ダイスノズル孔径 (mm)	0. 6	0. 5	0. 6
	ダイスノズル孔数 (個)	7 0	1 1 0	7 0
	加熱加圧水温度 (°C)	7 0	6 0	7 0
	加熱加圧水圧力 (Kg/cm ²)	1 2	1 3	1 2
	冷却温度 (°C)	3 0	3 0	3 0
	含浸／溶融混練法	含浸	含浸	含浸 (ヘンシェル)
	含浸温度 (°C)	4 0	3 0	4 0
	含浸時間 (min)	1 2 0	6 0	6 0
	乾燥温度 (°C)	4 5	4 0	4 0
	乾燥時間 (min)	2 0	6 0	2 0

【0086】

[0086]

【表 4】

[Table 4]

表－４

項 目	実施例 3	実施例 4	実施例 5
発泡性粒子の平均粒子径(mm)	1. 1	0. 8	1. 1
発泡性粒子の含有量			
ブタン (%)	5. 8	4. 7	5. 8
トルエン	—	0. 9	—
メチルアルコール (%)	1. 3	0. 4	0. 3
アセトン (%)	—	0. 3	—
発泡倍率 (倍)	6 0	6 0	6 0
発泡粒子のセル径 (μm)	150~180	130~150	80~110
発泡粒子セルの均一性	均一	均一	均一
成形品外観	◎	◎	◎
融着率 (%)	1 0 0	1 0 0	9 0

【0087】

[0087]

【表 5】

[Table 5]

表-5

	項 目	比較例 1	比較例 2	比較例 3
組 成	ポリスチレン (部)	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	ブタン (部)	6. 5	5. 5	6. 5
	トルエン (部)	—	1. 0	—
	メチルアルコール (部)	—	—	—
	アセトン (部)	—	—	—
製 造 条 件	押出機	タンデム型	タンデム型	タンデム型
	樹脂温度 (°C)	2 0 0	2 0 0	2 0 0
	樹脂圧力 (Kg/cm ²)	1 2 0	1 1 0	1 2 0
	押出機の押出量 (Kg/Hr)	3 0	3 0	3 0
	ダイスノズル孔径 (mm)	0. 6	0. 6	0. 6
	ダイスノズル孔数 (個)	7 0	7 0	7 0
	加熱加圧水温度 (°C)	6 5	6 5	6 5
	加熱加圧水圧力 (Kg/cm ²)	1 5	1 5	1 5
	冷却温度 (°C)	3 0	3 0	3 0
	ホールド時間 (min)	3 0	3 0	—
	含浸／溶融混練法	—	—	—
	含浸温度 (°C)	—	—	—
	含浸時間 (min)	—	—	—
	乾燥温度 (°C)	—	—	—
	乾燥時間 (min)	—	—	—

[0088]

[0088]

【表 6】

[Table 6]

表-6

項 目	比較例 1	比較例 2	比較例 3
発泡性粒子の平均粒子径(mm)	1. 0	1. 0	1. 0
発泡性粒子の含有量			
ブタン (%)	5. 8	4. 8	5. 8
ペンタン (%)	—	—	—
メチルアルコール (%)	—	—	—
トルエン (%)	—	0. 9	—
発泡倍率 (倍)	6 0	6 0	6 0
発泡粒子のセル径 (μm)	30~120	60~150	50~160
発泡粒子セルの均一性	不均一	不均一	不均一
成形品外観	×	×	×
融着率 (%)	5 0	5 5	5 0

[0089]

[0089]

【表 7】

[Table 7]

表-7

	項 目	実施例 6	実施例 7	比較例 4	比較例 5
組成	スチレン/マタリル酸共重合(部)	100	—	100	—
	ポリプロピレン (部)	—	100	—	100
	ブタン (部)	—	—	—	—
	ペンタン (部)	7.0	4.5	7.0	4.5
	メチルアルコール (部)	0.5	0.8	—	—
製造条件	押出機	二軸押出	タンデム型	二軸押出	タンデム型
	樹脂温度 (°C)	220	240	220	240
	樹脂圧力 (Kg/cm ²)	110	120	115	130
	押出機の押出量 (Kg/Hr)	30	25	30	25
	ダイスノズル孔径 (mm)	0.6	0.6	0.6	0.6
	ダイスノズル孔数 (個)	70	70	70	70
	加熱加圧水温度 (°C)	80	80	80	80
	加熱加圧水圧力 (Kg/cm ²)	5	12	5	12
	冷却温度 (°C)	40	40	40	40
	ホールド時間 (min)	30	30	30	30
	含浸/溶融混練法	溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練
	含浸温度 (°C)	—	—	—	—
	含浸時間 (min)	—	—	—	—
	乾燥温度 (°C)	—	—	—	—
	乾燥時間 (min)	—	—	—	—

[0090]

[表 8]

[0090]

[Table 8]

表-8

項 目	実施例 6	実施例 7	比較例 4	比較例 5
発泡性粒子の平均粒子径(mm)	1. 0	1. 2	1. 0	1. 2
発泡性粒子の含有量				
ブタン (%)	—	—	—	—
ペンタン (%)	6. 3	3. 7	6. 3	3. 7
トルエン	—	—	—	—
メチルアルコール (%)	0. 4	0. 5	—	—
アセトン (%)	—	—	—	—
発泡倍率 (倍)	6 0	3 0	6 0	2 0
発泡粒子のセル径 (μm)	50~80	100~130	20~200	30~500
発泡粒子セルの均一性	均一	均一	不均一	不均一
成形品外観	◎	◎	×	×
融着率 (%)	9 0	9 0	4 0	2 0

【0091】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、水酸基若しくはカルボニル基を有し、かつ分子量 30~80 の有機化合物を添加することにより、発泡剤が粒子の中に均一分散し、発泡粒子のセル径が均一化し、それにより良好な成形品外観を有する発泡成形体を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】

第 1 図は、本発明の発泡性樹脂粒子を連続的に製造するための工程を示す工程図である。

- 1:熱可塑性樹脂供給口(ホッパー)、
- 2:押出機(第 1)
- 3:発泡剤供給ライン
- 4:発泡助剤供給ライン

[0091]

[Effects of the Invention]

According to manufacturing method of this invention, it possesses hydroxy group or the carbonyl group, blowing agent uniform dispersion does in particle by at same time adding organic compound of molecular weight 30~80, foamed molded article which cell diameter of foam particle does, homogenization possesses satisfactory appearance of molded article with that can be acquired.

[Brief Explanation of the Drawing (s)]

[Figure 1]

Figure 1 is process diagram which shows step in order to produce the foamable resin particle of this invention in continuous.

- 1:thermoplastic resin supply port (hopper),
- 2:extruder (first)
- 3:blowing agent supply line
- 4:foaming aid supply line

5:連結管	5:connecting pipe
6:押出機(第 2)	6:extruder (second)
7:ダイヘッド	7:die head
8:カッターブレード	8:cutter blade
9:カッターボックス	9:cutter box
10 及び 11:バルブ(循環液用管路)	10 and 11:valve (line for circulated liquid)
12 及び 14:圧力調整用バルブ	valve for 12 and 14:pressure adjustment
13 及び 15:圧力抜き用バルブ	valve for 13 and 15:pressure pulling out
16:圧力容器(第 1)	16:pressure vessel (first)
17 及び 19:攪拌機	17 and 19:mixer
18:圧力容器(第 2)	18:pressure vessel (second)
20 及び 21:フィルター	20 and 21:filter
22 及び 23:バルブ(循環液用管路)	22 and 23:valve (line for circulated liquid)
24 及び 25:バルブ(発泡性樹脂粒子排出ライン)	24 and 25:valve (foamable resin particle drain line)
26:発泡性樹脂粒子サンプル取り出し容器	26:foamable resin particle sample removal canister
27:フィルター	27:filter
28:常圧循環液容器	28:ambient pressure circulated liquid canister
29:加圧ポンプ	29:pressurizing pump
30:圧力調整用液戻し用バルブ・ライン、	valve *line , for liquid resetting of 30:pressure adjustment
31:熱交換器	31:heat exchanger
32:加熱液供給用ポンプ	32: adding hot liquid feed pump

Drawings

【図 1】

[Figure 1]

第 1 図

